九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Study of Manganese Oxide Slurries for Chemical Mechanical Polishing

岸井, 貞浩
九州大学大学院工学府

https://doi.org/10.15017/21741

出版情報：九州大学, 2011, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

論文題名（日本語）

新しい固体酸化剤スラリーによる平坦化 CMP プロセスとその応用に関する研究

論文内容の要旨 （日本語）

現在、LSI（Large Scale Integration）デバイスの多層配線形成には CMP（Chemical Mechanical Polishing）技術が必須となっている。ここで、CMP 技術とは微細な砥粒と化学液からなるスラリー（研磨剤）とそれに適応する比較的硬質な発泡ポリウレタン製パッドを用い、回転するパッド上にスラリーを滴下しながらパッドと被加工物であるウェハを相対運動させることによってウェハ表面を平坦化・平滑化する加工技術である。

本研究では、CMP 技術の中でも加工性能を直接的に左右する重要な役割を果たすスラリーにおいて、世界に先駆けて、新しい固体酸化剤である酸化マンガン系スラリーを W（プラグ）-CMP 及び SiO_2（層間絶縁膜）-CMP に適用した CMP の研究に関するものである。本論文は、全 7 章からなる。

第 1 章は、序論であり、本研究の背景と目的、および本論文の概要を記述した。

第 2 章では、はじめに、酸化マンガン系スラリーに注目したコンセプトを述べる。W-CMP おいては、砥粒自身が酸化作用を有し、且つ従来の砥粒の役割の両方を兼ね備え得る MnO_2 に注目した。SiO_2-CMP では、砥粒自体に酸化作用は不要であることから、酸化作用の少ない Mn_2O_3 に注目した。すなわち、MnO_2 及び Mn_2O_3 ともに、酸と過酸化水素水（H_2O_2）によって容易に溶解できるため、使用済みスラリーから砥粒成分である Mn^{2+}を容易に回収できる特性を有することに着目し、酸と過酸化水素水（H_2O_2）は CMP 後のウェハ洗浄とパッドのコンディショニングに応用できる可能性があるので次章で検証する。

第 3 章では、W-CMP において、MnO_2 スラリーを用いて W 膜を研磨した際に得られた実験結果及びその考察を述べた。W-CMP において、従来ではスラリーとして Al_2O_3 或いはシリカ（SiO_2）が使われている。既述のとおり MnO_2 は砥粒自体が酸化作用を有することに起因して、従来の H_2O_2 酸化剤が添加された Al_2O_3 スラリーと比較して、約 1.5 倍の研磨速度が得られることを明らかにした。また、CVD（chemical vapor deposition）によって堆積させた W プラグのシームに MnO_2 砥粒は入り込まないため、シーム部分がエッチングされてキーホール発生の問題を回避できることがわかった。一方、従来のスラリーでは、液体の H_2O_2 酸化剤によってシームがエッチングされキーホールが発生する欠点がある。CMP 後の洗浄においては、従来の Al_2O_3 砥粒では、Al_2O_3 が安定な物質であるため、適切に除去できないものの、MnO_2 砥粒は酸と H_2O_2 の混合液によって容易に溶解する特性を有する。その結果、CMP 後のウェハ洗浄も簡単であり、洗浄後のウェハに砥粒が残留しないことを確認した。さらに、MnO_2 砥粒により、W 膜が研磨できることを Gibbs の自由エネルギの比較及び硬度に着目して考察したところ、MnO_2 砥粒により W 膜表面が酸化し脆弱な W 酸化物が形成され、それが加工・除去できることは理論的にも合理性があることを明らかにした。

第 4 章では、SiO_2-CMP に着目し、MnO_2 スラリーを使って、SiO_2 膜を研磨した際に得られた実験結果及びその考察を述べた。SiO_2-CMP では、従来からスラリーとしてシリカが使われている。MnO_2 砥粒を用いたスラリーは従来のシリカスラリーに比較して低い圧力で研磨できるため、従来のスラリーと比較して広い凸部も平坦化できることを確認した。そして、第 3 章でも検討した CMP 後の洗浄法について同様に試みたところ、酸と H_2O_2 の混合液によって CMP 前の清浄度に低減できることを確認した。また、W-CMP と同様に、Gibbs の自由エネルギの比較を通じて理論的考察を行い、その結果、SiO_2 膜と MnO_2 が研磨中に直接反応して研磨が進行することを示した。

第 5 章では、Mn_2O_3 スラリーを使っての SiO_2-CMP について検討し、その際に得られた実験結果及びその考察を述べた。第 4 章で用いた Mn_2O_3 に比較して酸化力がマイルドな Mn_2O_3 スラリーは、従来のシリカスラリーと比較して約 4 倍、MnO_2 スラリーと比較して約 3 倍の研磨速度を実現できることを示した。さらに、従来のスラリーでは適切なタイミングでのコンディショニングを必要とするが、本研究で提案した酸化マンガン系スラリーでは、少なくともコンディショニング回数を大幅に低減でき、研磨速度の砥粒濃度依存性が非常に小さいことを発見した。これら有益な知見は、循環利用によるスラリーの再利用に非常に有効であることを示唆するものであり、Mn_2O_3 及び MnO_2 スラリーは、たとえ使用後の回収スラリーに加工屑としてのシリカ、コンディショニングによって発生するパッドの滓などが含まれていても、酸化マンガン系砥粒の特異な特性上、十分に再生できる可能性があることを示した。さらには、SiO_2 膜と Mn_2O_3 が研磨中に直接反応して研磨できることが理論的に説明できることを示した。

第 6 章では、第 5 章で期待されたスラリーの循環利用法について検討し、省スラリー化を図る方策にまで言及した。ここでは、SiO_2-CMP において、Mn_2O_3 スラリーを使って SiO_2 膜を循環利用できるシステム（プロトタイプ）を構築するとともに、研磨した際の実験結果及びその考察を述べた。その結果、従来のシリカスラリーでは、コンディショニングを行ってスラリーの再利用をした場合、その使用回数が進むにつれ研磨速度が低下し安定性を得ることは困難であるが、他方、Mn_2O_3 スラリーではコンディショニングをしなくとも、従来スラリーの約 4 倍の研磨速度を安定して得られることを明らかにした。

第 7 章は、本研究の総括であり、本研究で得られた成果と今後の課題をまとめた。

Title of Thesis (English)

Study of Manganese Oxide Slurries for Chemical Mechanical Polishing

Abstract of Thesis (English)

In this paper, manganese oxide slurries have been studied for chemical mechanical polishing (CMP) in semiconductor process for the first time.

In semiconductor process, Al_2O_3 slurry is used for tungsten film CMP. It has been demonstrated that MnO_2 abrasive can polish tungsten films without using an oxidizer solution. The polishing rate of MnO_2 slurry is 1.5 times higher than that of commercially available Al_2O_3 slurry. A W plug is formed without etching holes (keyholes) during chemical mechanical polishing with MnO_2 abrasive slurry. With MnO_2 slurry, no key holes were formed even after overpolishing by an additional 0.6 um. On the other hand, with conventional Al_2O_3 slurry, keyholes were formed after overlpolishing by an additional 0.4 um. The residual MnO_2 abrasive on the surface after chemical mechanical polishing (CMP) was completely removed by the cleaning process because MnO_2 abrasive easily dissolves in a cleaning solution made of HCl, H_2O_2, and H_2O. These results indicate that, since MnO_2 is in itself a solid oxidizer, MnO_2 abrasive can polish W films without using an oxidizer solution and does not etch the seam.

In semiconductor process, fumed silica (SiO_2) slurry is used for silicon dioxide (SiO_2) film CMP. In semiconductor processes, only fresh slurry is used, the used slurry being disposed of. We have demonstrated that Mn_2O_3 abrasive slurry polishes dielectric SiO_2 film, giving 4 times the removal rate of conventional fumed silica slurry. The higher removal rate reduces the total amount of slurry used, consequently reducing the amount of used slurry waste. The removal rate of Mn_2O_3 slurry remains constant for solid concentrations between l and 10 wt%, and stays constant without pad conditioning. These characteristics are very useful for slurry reuse. Remanufacture of Mn_2O_3 slurry from used slurry was demonstrated, and the removal rates of the remanufactured and fresh slurries are the same. Reuse and remanufacturing drastically reduce the amount of waste.

Since manganese oxide slurry polishes several materials such as tungsten, copper, SiO_2, and low dielectric constant materials, further studies on manganese oxide slurries are expected to reduce the amount of slurry waste in semiconductor processes.